

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-166450

⑬ Int. Cl. <sup>4</sup>B 32 B 7/02  
31/00

識別記号

庁内整理番号

6652-4F  
6122-4F

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 強化積層体の製造方法

⑯ 特 願 昭59-23878

⑰ 出 願 昭59(1984)2月10日

⑱ 発 明 者 矢 崎 勝 哉 川崎市高津区千年782番地  
 ⑱ 発 明 者 木 村 正 人 藤沢市遼藤921番地 湘南ライフタウン羽根沢団地23-203  
 ⑱ 発 明 者 高 橋 幸 孝 川崎市幸区東古市場105番地  
 ⑲ 出 願 人 日本石油化学株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 前 島 肇

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

強化積層体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基材に補強シートを貼合した強化積層体を製造する方法において、

該補強シートを、熱可塑性樹脂Aと、それよりも融点(または軟化点)の低い熱可塑性樹脂Bの少なくとも2層からなる多層体によって構成し、かつ、該基材と補強シートとを貼合する前に、少なくとも該補強シートの表面を、50℃から熱可塑性樹脂Bの融点(または軟化点)までの温度範囲に維持しつつ、該補強シートの熱可塑性樹脂B面の表面張力が42ダイン/cm以上になるようにコロナ放電処理を施した後に、基材と熱可塑性樹脂B面を接合し、次に熱可塑性樹脂Bの融点(または軟化点)から熱可塑性樹脂Aの融点(または軟化点)までの温度範囲で圧着することとを特徴とする強化積層体の製造方法。

(2) 前記補強シートの熱可塑性樹脂B面の表面

張力が42ダイン/cm以上になるようにコロナ放電処理を施すと共に、前記基材表面の表面張力が40ダイン/cm以上になるようにコロナ放電処理を施すことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の強化積層体の製造方法。

(3) 前記基材が、紙質材料、金属箔、合成樹脂シート、不織布、フェルトの群から選ばれたいずれかの材料である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の強化積層体の製造方法。

(4) 前記補強シートを構成する熱可塑性樹脂Aが、熱可塑性樹脂延伸体からなる織布、不織布または剣状体のいずれかからなるものである特許請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の強化積層体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、熱可塑性樹脂の多層体からなる補強シートを各種の基材に貼り合わせることによって強化積層体を製造する方法に関するものである。

さらに詳しくは、接着剤などを使用することなく、接着強度が大で性能の優れた強化積層体を、

簡単な工程で、安価に、工業的に製造する方法に関するものである。

近年、金属箔、紙、布などの基材に、熱可塑性樹脂シート、フィルムなどを貼り合わせた種々の複合材が開発されており、各構成材料が有する特徴をそれぞれ生かした、より付加価値の高い素材として広く使用されている。また、これらの複合材は使用目的によって要求される性能も多岐にわたっている。

従来、これらの複合材の製造方法の多くは、熱可塑性樹脂と基材との貼り合わせ工程において、各種の接着剤を使用するドライラミネーション法や、アンカーコート剤、溶融樹脂などを用いる押出しラミネーション法などが採用されている。しかるに、これらの方法は、接着剤の使用によるコストの上昇、あるいは装置の複雑化、大規模化、さらに、接着剤の種類によっては作業環境の汚染などの問題を残している。

本発明者らは、このような問題を解決する方法として、先に、紙、布、金属箔、金属箔などの基

材に熱可塑性樹脂Aのシート(フィルム)を貼り合わせて積層体を製造する際に、該シートが基材と接触する面に上記の熱可塑性樹脂Aよりも低い融点(または軟化点)を有する熱可塑性樹脂Bの層を設けて、熱可塑性樹脂Bの表面をコロナ放電処理により表面張力( $\gamma_c$ )を42ダイン/cm以上に上昇させて、該シートと基材とを、熱可塑性樹脂Bの層を介して重ね合わせ、更に熱可塑性樹脂Aの融点(または軟化点)より低く、熱可塑性樹脂Bの融点(または軟化点)以上の温度で圧着する方法(特開昭54-106583号)を提案し、多大な成果を収めている。

しかしながら、上記の方法においても、基材の種類、基材のコンディショニング、圧着時の温度条件、処理速度、圧着時の押圧力などの製造条件が非常に限定され、高い接着力を有する積層体をより高速かつ均一に、工業的規模で製造することは困難である。また、基材の表面張力を高めるためにコロナ放電処理装置の能力または装置の台数を増加させる必要があり、装置が複雑化するばか

りでなく、製造コストの上昇を来す。

本発明者らは、上記の点に鑑み、簡単な装置によって、安価で、かつ高速化された工業的規模において、高い接着力を有する積層体を得るために更に鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、基材に補強シートを貼合した強化積層体を製造する方法において、前記補強シートを、熱可塑性樹脂Aと、それよりも融点(または軟化点)の低い熱可塑性樹脂Bの少なくとも2層からなる多層体によって構成し、かつ、基材と補強シートとを貼合する前に、少なくとも補強シートの表面を、50℃から熱可塑性樹脂Bの融点(または軟化点)までの温度範囲に維持しつつ、補強シートの熱可塑性樹脂B面の表面張力が42ダイン/cm以上になるようにコロナ放電処理を施した後に、基材と熱可塑性樹脂B面を接合し、次に熱可塑性樹脂Bの融点(または軟化点)から熱可塑性樹脂Aの融点(または軟化点)までの温度範囲で圧着することを特徴とする強化積層

体の製造方法を提供するものである。

本発明の補強シートを構成する熱可塑性樹脂Aとしては、結晶性を有し、延伸などにより分子を配向させることのできる樹脂が好適である。例えば、高密度ポリエチレン(密度が高密度ポリエチレンと同じ範囲にあるエチレンを主成分とするエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を含む)、イソタクチックポリプロピレン(ポリプロピレンを主成分とする結晶性共重合体を含む)、チロシン、ポリエチレンテレフタレートなどの単独重合体、共重合体およびこれらの混合物、またはこれらを主体とした他の樹脂との混合物がある。

一方、熱可塑性樹脂Bは、熱可塑性樹脂Aより低い融点(または軟化点)を有し、かつその融点(または軟化点)以上の温度で基材と容易に熱圧着できるものでなければならない。このような性質を有する樹脂は、熱可塑性樹脂Aとの組合せにより種々選択できるが、好適には、低密度ポリエチレン、非晶性エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル

(軟質)、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、マレイン酸、アクリル酸などで変性したポリオレフィン類などの変性あるいは未変性の単独重合体、共重合体、およびこれらの混合物、またはこれらを主体とした他の樹脂との混合物などが使用される。

熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとの一般的な組合せの例としては、高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンとエチレン-酢酸ビニル共重合体、イソタクチックポリプロピレンと非晶性エチレン-プロピレン共重合体、イソタクチックポリプロピレンと、低密度ポリエチレンを主成分とするポリプロピレンとの混合物などが挙げられる。

さらに、本発明における熱可塑性樹脂の多層体からなる補強シートは、それぞれ融点（または軟化点）を異にする2種類の樹脂の組合せからなる2層シートに限定されるものではなく、各素材の特性（例えば延伸性など）を失なわない温度範囲で圧着可能な、同種または異種の樹脂から構成さ

れる3層以上の多層フィルムも包含する。

本発明における補強シートとしては、前記の熱可塑性樹脂Aと熱可塑性樹脂Bとを共押出しにより積層した2層（または多層）のフィルムやシート、またはその2層（または多層）フィルムを延伸したもの、さらには延伸フィルムをテープやヤーンにして、織成、編成、交差積層などによって形成した織布、不織布、網状体などが好適に用いられる。

また、基材としては、クラフト紙などの洋紙、和紙、およびスチレンペーパーその他の合成紙などの紙葉類、アルミニウム箔などの金属箔、ポリスチレンなどの発泡シート、ポリエチレンテレフタレートその他の配向体シートなどの合成樹脂シート、合成樹脂繊維からなる不織布、フェルトなどが挙げられ、特に繊維素系の基材は補強シートとの接着性が良いので、前記紙葉類が最も好ましく使用される。

本発明は、上記基材と補強シートとを接合する前に、少なくとも補強シートの表面を50℃から

熱可塑性樹脂Bの融点（または軟化点）までの温度範囲に維持しつつ、補強シートの熱可塑性樹脂Bの面にコロナ放電処理を施し、表面張力を42ダイン/cm以上を上昇させることが必要である。

前述のように、本発明者らは、より高速に工業的規模で高い接着力を与え、かつむらなく安定的に簡単な装置によって製造できる方法を追求し、数多くの試験を行なった。その結果、コロナ放電処理による処理表面の表面張力が、接着性能に大きく影響することを見出し、その改善を種々試みた。

すなわち、補強シートの表面を50℃以上、熱可塑性樹脂Bの融点（または軟化点）以下の温度範囲、好ましくは、60～100℃の温度範囲に維持しながら、補強シートの基材との貼合面である熱可塑性樹脂Bの面にコロナ放電処理を施し、表面張力を42ダイン/cm以上にすることにより、高い接着力を有した補強シートを提供することが可能となり、高速操作においても均一かつ安定的に強化積層体を製造することができる。

また上記の方法を基材側にも同様に適用して、予熱およびコロナ放電処理を行ない、基材の表面張力を40ダイン/cm以上とすることによって、更に効果を高めることができる。

上記の補強シートの予熱温度が50℃未満の場合には、高速（商業生産に見合う速度）としたとき、表面張力が低下し、接着力の低下や接着むらによる製品不良を生ずる懸念がある。

また、熱可塑性樹脂Bの融点（または軟化点）より高い温度においては装置の運転に支障を来すので好ましくない。

本発明の方法は、上記の前処理を行なった基材および補強シートの処理面を互いに接合し、熱可塑性樹脂Bの融点（または軟化点）から熱可塑性樹脂Aの融点（または軟化点）までの温度範囲で圧着することにより、強固に接着された強化積層体を製造することができる。

補強シートと基材とを熱圧着して製造する積層体は、単に補強シートと基材との2層からなるもののほか、補強シートを中心層としてその両面に

基材の層を付与した3層積層体、基材を中心層としてその両面に補強シート層を付与した3層積層体、更に2層および3層積層体を互いに積層して得た多層積層体なども製造することができる。

以下に、本発明の方法が特に有効である積層体すなわち、重包装用材料、あるいは強化紙などの製造について、実施態様を添付の図面に従って説明する。

第1図は本発明の方法を実施する工程の概略説明図であり、符号1は熱可塑性樹脂Bの層が基材に対面するように配置された補強シートを示し、2は基材、3はコロナ放電装置、4は予熱ロール、5aから5iはガイドロール、6a、6bおよび7a、7bは圧着ロール、8は製品としての強化積層体、9は予熱装置である。

補強シート1はスチームなどで加熱された予熱ロール4を通して所定の温度に予熱した後、コロナ放電処理装置3により処理を施す。補強シートは熱可塑性樹脂Aおよび熱可塑性樹脂Bの層から

なっており、基材と貼合する側にある熱可塑性樹脂Bの面の表面張力が42ダイン/cm以上になるように放電処理を施す。

一方、基材2も予熱装置(図示せず)を通した後、コロナ放電装置3により貼合面の表面張力を40ダイン/cm以上にして、上記の補強シート1と合流させて重ね合わせる。その後必要に応じて他の予熱装置9により予熱し、圧着ロール6a、6b、7a、7bによって所定の温度で、基材2と補強シート1とを更に加熱圧着することによって製品としての強化積層体8を製造する。

上記の加熱圧着時において、時には、補強シート1と圧着ロール7bとの間に粘着現象が生じ、圧着後に補強シート1がロール7bに粘着して、シートと基材とが部分的に剝離することがある。この問題を解消するためには、補強シート1が接触するロール7bの温度をできるだけ低くして圧着することが好ましい。粘着現象を防止するために必要であればロール7bを冷却してもよい。

また、ロール7bは、補強シートと基材をでき

るだけ広い接触面で押圧するように、表面が弾性を有するゴム質または合成樹脂などの材料からなるロールを使用することが望ましい。圧着される補強シートとロール7bの表面材質の物性が類似している場合には、補強シートとロール7bとの間に前記の粘着現象を起す虞れがあるので、ロール7bの表面材料としては、凝集エネルギー密度(CED)が40cal/cc以下のゴム質または合成樹脂を使用することが望ましい。このような物質の例としては、代表的にはシリコンゴム、ポリ四弗化エチレン樹脂などが挙げられる。

圧着時のロールの圧力は、基材とシートとの密着を助ける手段として特に制限はない。また圧着ロールの配置は第1図に示す装置に限定するものではなく、必要に応じてロール6a、7aの後に更に1対またはそれ以上のロール群を設けることもできる。

なお、圧着ロール群のみで熱圧着が可能である場合には、予熱装置9による予熱は必ずしも必要ではない。

以上、本発明の実施態様について詳述したが、本発明の製造方法は上記の実施態様に限定されるものではなく、加圧方法もロールに限らず、プレス板など任意の装置を使用することができる。

従来の熱圧着による積層体の製造方法においては、延伸テープ、ヤーンなどで形成された網状体やクロス体、あるいは不織布は、圧着時の軟化温度における熱収縮が著しく、基材への良好な圧着が困難であり、延伸効果も殆ど失われ、強度が著しく低下する。また、接着剤を使用する場合にはコストの上昇、装置の複雑化、作業環境の汚染などの多くの問題点を残している。

また、従来から延伸多層フィルムから製造した湖織維不織布をクラフト紙に接着して積層体とすることが知られているが、この種の積層体は圧着後に十分な接着強度が得られず剝離を起す虞れがある。

前記のように、重包装材料、強化紙などの製造においては、特に本発明の効果は著しい。本発明を一般的に行なわれている従来の加工法である押

出ラミネーション法あるいは接着剤を用いるドライラミネーション法などと比較すると、次のような利点がある。

- (A) 接着剤の必要がないので装置、材料などのコストが低減できる。
- (B) 紙の通気性が損なわれない。
- (C) 製品を巻取った後に、網目から接着剤が裏廻りしてブロッキングなどを起すことがない。
- (D) 食品包装材料を製造する場合、接着剤などを使用しないので衛生上の問題が発生しない。
- (E) 接着剤塗布工程における溶剤蒸気による環境汚染などの問題が発生しない。
- (F) 接着（助）剤などを使用しないにも拘わらず、押出ラミネーションのような高温を必要としないので、延伸テープを使用した場合でも延伸効果が損なわれない。

本発明は、上記のような多くの利点を有し、これらの利点は工業的実施において多大な優位性を発揮するものである。

また、本発明の方法によって製造される強化積

層体は、例えば、補強シートとして、高密度ポリエチレン／低密度ポリエチレンの割繊不織布（商品名：日石ワリフ、日本石油化学製）を使用した場合に、クラフト紙／ワリフ（肥料などに用いる重包装用資材）、アルミニウム箔／ワリフ（食品包装用資材）、OPPET（配向ポリエステル）／ワリフ（電線用資材）、フェルト／含水ポリマ／フェルト／ワリフ（オムツなどの吸水性資材）などとして、あるいはフィルター、セメント養生シート、土木用資材などとして多くの分野で利用することができる。

以下に本発明を実施例により更に説明する。

#### 実施例 1～5

第1図に示した装置を使用して強化積層体を製造した。

補強シートとして割繊不織布（商品名：日石ワリフHS、日本石油化学製、網層（LDPE）／延伸体（HDPE）／網層（LDPE）の3層構造体、厚さ70 $\mu$ 、目付量35g/m<sup>2</sup>）とクラフト紙（王子製紙製、目付量75g/m<sup>2</sup>）とを積層する際に、前記補強シ

ートの予熱温度を種々に変更してコロナ放電処理を行なった後、熱圧着し、得られた積層体の剥離強度を比較した。その結果を第1表に示す。

なお、積層条件および試験法は以下の通りである。

#### コロナ放電処理条件

印加電圧： 190 V  
 アノード電流： 0.5 A  
 ライン速度： 50 m/分  
 圧着温度： 120℃  
 押圧力： 4 kg/cm<sup>2</sup>  
 剥離強度：

テンシロンを用いて、25mm幅の試料について、引張速度50mm/分で180°剥離試験を行なった結果の10サンプルの平均値である。

#### 表面張力：

ASTM-D 2578 準拠、規定液ホルムアミド－エチルセロソルブ混合液による濡れ状態の測定値である。

第1表の試験結果に示すように、補強シートの予熱温度を50℃以上にすると、熱圧着直前の表面張力が高く、かつ剥離の起らない積層体が得られることが解る。

第 1 表

項目 例	補強シートの 予熱温度 (℃)	熱圧着直前 の表面張力 (dyn/cm)	180° 剥離強度 (g/25mm幅)
実施例 1	20	4.1	270
実施例 2	35	4.2	300
実施例 3	50	4.4	剥離せず (クラフト紙破損)
実施例 4	70	4.9	剥離せず (クラフト紙破損)
実施例 5	100	5.0	剥離せず (クラフト紙破損)

4. 図面な簡単な説明

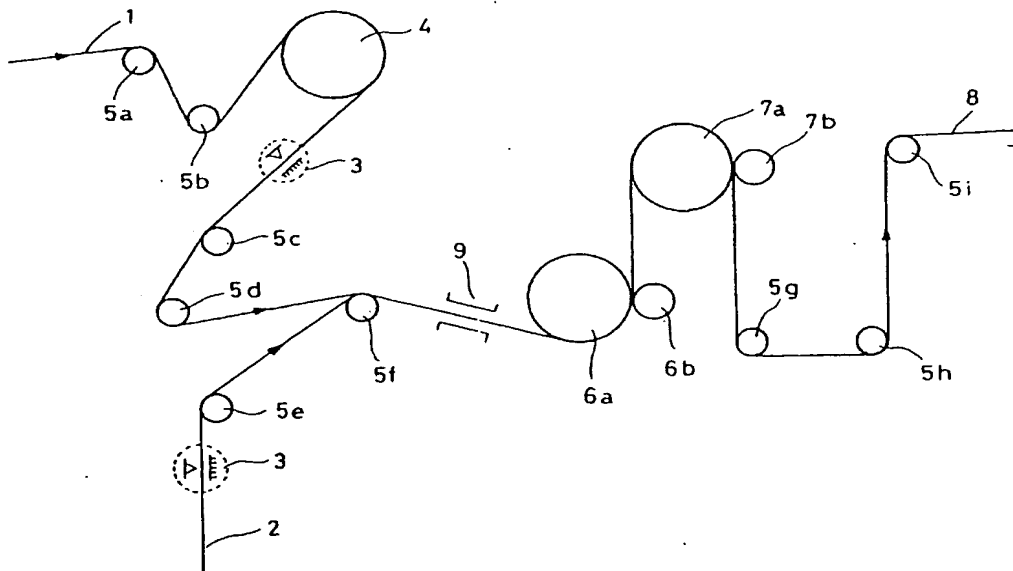
第1図は本発明の方法を実施するための製造工程の概略説明図である。

- 1... 補強シート
- 2... 基 材
- 3... コロナ放電処理装置
- 4... 予熱ロール
- 5 a ~ 5 i... ガイドロール
- 6 a, 6 b, 7 a, 7 b... 圧着ロール
- 8... 強化積層体
- 9... 予熱装置

特許出願人 日本石油化学株式会社

代 理 人 弁 理 士 前 島 豊

第 1 図



**English Translation of JP 60-166450 A**

## SPECIFICATION

## 1. Title of the invention

## PRODUCTION METHOD OF REINFORCED LAMINATE

## 5 2. Claims:

(1) A method of producing a reinforced laminate comprising a reinforced sheet stuck to a substrate, wherein the reinforced sheet is composed of a multilayer body having at least two layers of a thermoplastic resin A and a thermoplastic resin B having a melting point (or a softening point) lower than that of the resin A and at least the surface of the reinforced sheet is subjected to corona discharge treatment at a temperature kept in a range from 50°C to the melting point (or the softening point) of the thermoplastic resin B so as to adjust the surface tensile force of the thermoplastic resin B face of the reinforced sheet to be 42 dyn/cm or higher before the reinforced sheet is stuck to the substrate and then the thermoplastic resin B face and the substrate are stuck and the resulting body is pressure-bonded at a temperature in a range from the melting point (or the softening temperature) of the thermoplastic resin B to the melting point (or the softening temperature) of the thermoplastic resin A.

(2) The method of producing a reinforced laminate as claimed in claim 1, where the corona discharge treatment is

**English Translation of JP 60-166450 A**

carried out so as to adjust the surface tensile force of the thermoplastic resin B face of the reinforced sheet to be 42 dyn/cm or higher and at the same time, the corona discharge treatment is carried out so as to adjust the surface tensile  
5 force of the substrate surface to be 40 dyn/cm or higher.

(3) The method of producing a reinforced laminate as claimed in claim 1 or 2, where the substrate is made of any one of materials selected from a group consisting of a paper material, a metal foil, a synthetic resin sheet, a  
10 nonwoven fabric, and a felt material.

(4) The method of producing a reinforced laminate as claimed in any one of claims 1 to 3, where the thermoplastic resin A composing the reinforced sheet in any form of a fabric, a nonwoven fabric, or a net like body made of a  
15 stretched thermoplastic resin.

**3. Detailed description of the invention**

The invention relates to a method of producing a reinforced laminate by sticking a reinforced sheet with a  
20 layered body of thermoplastic resins to a variety of substrates.

More particularly, the invention relates to a method of economically and industrially producing a reinforced laminate with a high adhesion strength and excellent  
25 properties by simple process without using an adhesive or



**English Translation of JP 60-166450 A**

the like.

Recently, a variety of composite materials comprising thermoplastic resin sheets and films stuck to substrates of such as metal foils, paper, cloths and the like have been developed and more value-added materials in which the characteristics of the respective component materials are advantageously utilized have been used widely. Further, the functions required for these composite materials are various depending on the purpose of use.

Conventionally, many of production methods of these composite materials employ a dry lamination method using a variety of adhesives or an extrusion lamination method using an anchor coating agent or a melted resin in the step of sticking the thermoplastic resins and the substrates.

However, these methods are accompanied with problems of cost up owing to use of adhesives, complication and enlargement of apparatus, and pollution of working environments depending on the types of the adhesives to be used.

As a countermeasure to solve such problems, inventors of the invention have previously proposed a method (Japanese Patent Application Laid-Open No. 54-106583) of producing a laminate by sticking a thermoplastic resin A sheet (or film) to a substrate of paper, cloth, a metal sheet or a metal foil, wherein a layer of thermoplastic resin B having a melting point (or a softening point) lower than that of the

**English Translation of JP 60-166450 A**

thermoplastic resin A is formed on the face of the sheet where the substrate is to be stuck and the surface of the thermoplastic resin B is subjected to corona discharge treatment so as to adjust the surface tensile force ( $\gamma_c$ ) to  
5 be 42 dyn/cm or higher and then the resulting sheet and a substrate are laminated while a layer of the thermoplastic resin B is inserted between them and then resulting body is pressure-bonded at a temperature lower than that of the melting point (or the softening temperature) of the  
10 thermoplastic resin A and equal to or higher than the melting point (or the softening temperature) of the thermoplastic resin B and have achieved great effects.

However, even by the above-mentioned method, the production conditions such as types of the substrates, the  
15 conditioning of the substrates, the temperature conditions at the time of pressure-bonding, the treatment speed, the pushing force at the time of the pressure-bonding are considerably limited and it has still been very difficult to evenly produce laminates having high adhesion force at high  
20 speed in industrial scale. In order to elevate the surface tension of the substrates, it is required to increase the ability of corona discharge treatment apparatus and the number of apparatus and it results in not only complication of the apparatus but also increase of the production cost.

25 In consideration of the above-mentioned issues,

**English Translation of JP 60-166450 A**

inventors of the invention have intensively carried out investigations so as to obtain laminates with high adhesion force at a low cost and a high speed in industrial scale by a simple apparatus and accordingly have accomplished the  
5 invention.

That is, the invention provides a method of producing a reinforced laminate comprising a reinforced sheet stuck to a substrate, characterized in that the reinforced sheet is composed of a multilayer body having at least two layers of  
10 a thermoplastic resin A and a thermoplastic resin B having a melting point (or a softening point) lower than that of the resin A and at least the surface of the reinforced sheet is subjected to corona discharge treatment at a temperature kept in a range from 50°C to the melting point (or the  
15 softening point) of the thermoplastic resin B so as to adjust the surface tensile force of the thermoplastic resin B face of the reinforced sheet to be 42 dyn/cm or higher before the reinforced sheet is stuck to the substrate and then the thermoplastic resin B face and the substrate are  
20 stuck and the resulting body is pressure-bonded at a temperature in a range from the melting point (or the softening temperature) of the thermoplastic resin B to the melting point (or the softening temperature) of the thermoplastic resin A.

25 As the thermoplastic resin A composing the reinforced

**English Translation of JP 60-166450 A**

sheet of the invention, resins having crystallinity and whose molecules can be oriented by stretching are preferable. For example, a high density polyethylene (including an ethyl- $\alpha$ -olefin copolymer containing ethylene as a main component with a density as high as the high density polyethylene), an isotactic polypropylene (including a crystalline copolymer containing propylene as a main component), nylon, a homopolymer such as polyethylene terephthalate, a copolymer, or their mixtures or mixtures  
5  
10 mainly containing them as main components and other resins can be exemplified.

On the other hand, the thermoplastic resin B has to have a melting point (or a softening point) lower than that of the thermoplastic resin A and has to be easily pressure-  
15 bonded to the substrate at a temperature equal to or higher than the melting point (or the softening point). The resins having such properties can be selected variously in combination with the thermoplastic resin A and preferable examples for use are modified, unmodified homopolymers,  
20 copolymers of such as a low density polyethylene, an amorphous ethylene-propylene copolymer, an ethylene-vinyl acetate copolymer, poly(vinyl chloride) (soft type), poly(vinylidene chloride), poly(methyl methacrylate), polystyrene, or polyolefins modified with maleic acid or  
25 acrylic acid, or their mixtures, or mixtures containing them

**English Translation of JP 60-166450 A**

as main components and other resins.

Examples of common combinations of the thermoplastic resin A and the thermoplastic resin B are mixtures of a high density polyethylene and a low density polyethylene; a high  
5 density polyethylene and an ethylene-vinyl acetate copolymer; isotactic polypropylene and an amorphous ethylene-propylene copolymer; isotactic polypropylene and a mixture containing mainly a low density polyethylene and polypropylene.

10 The reinforced sheet comprising the multilayer laminate of the thermoplastic resins in the present invention is not limited to a two-layer sheet comprising two types of resins having the respective melting points (or softening points) in combination but includes a multilayer  
15 film composed of three or more layers of the same types or different types of resins which can be pressure-bonded in a temperature range without losing the characteristics (e.g. the stretching property) of the respective materials.

The reinforced sheet of the invention may include a  
20 film or sheet of two layers (or multilayers) obtained by co-extrusion of the above-mentioned thermoplastic resin A and thermoplastic resin B, or a stretched film or sheet of the foregoing film or sheet of two layers (or multilayers), or further a cloth, a nonwoven fabric, or a net-like body  
25 formed by making the stretched film into tapes or yarns,

**English Translation of JP 60-166450 A**

weaving, knitting, or intertwisting them is preferably used.

Further, as the substrate, paper sheets such as foreign paper such as Kraft paper, Japanese paper (Washi), styrene paper, and other synthetic paper materials; metal  
5 foils such as an aluminum foil; synthetic resin sheets such as a foamed sheet of polystyrene, a polyethylene terephthalate sheet, and other oriented sheets; nonwoven fabrics of synthetic resin fibers; and felt and particularly, since the fibrous type substrates have high adhesion  
10 strength to the reinforced sheet, the above-mentioned paper sheets are very preferable to be used.

In the invention, before the above-mentioned substrate and the reinforced sheet are bonded to each other, it is required to carry out treating at least the thermoplastic  
15 resin B face of the reinforced sheet by corona discharge treatment at a temperature kept in a range from 50°C to the melting point (or the softening point) of the thermoplastic resin B so as to adjust the surface tensile force of the thermoplastic resin B to be 42 dyn/cm or higher.

20 As described above, inventors of the invention have intensively carried out various investigations so as to find a production method providing even laminates with high adhesion force stably at a low cost and a high speed in industrial scale by a simple apparatus. Accordingly,  
25 inventors have found that the surface tensile force of the

**English Translation of JP 60-166450 A**

surface treated by the corona discharge treatment greatly affects the adhesion property and therefore have tried in many ways to improve the method.

That is, it is made possible to provide the reinforced  
5 sheet having a high adhesion force by treating the face of the thermoplastic resin B, which is a face to be bonded to the substrate of the reinforced sheet, by corona discharge treatment at a temperature of the surface of the reinforced sheet kept in a range from 50°C or higher to the melting  
10 point (or the softening point) or lower of the thermoplastic resin B, preferably in a range from 60 to 100°C, so as to adjust the surface tensile force to be 42 dyn/cm or higher and accordingly, an even reinforced laminate can be stably produced even at a high speed.

15 The above-mentioned method may be applied similarly to the substrate and the effect can be further improved by preheating and carrying out corona discharge treatment for the substrate to improve the surface tensile force of the substrate to 40 dyn/cm or higher.

20 If the preheating of the above-mentioned reinforced sheet is lower than 50°C, the surface tensile force is decreased in the case of a high speed (the speed reasonable for commercial production), resulting in possibility of deterioration of the adhesion force and adhesion unevenness  
25 and defective product production.

**English Translation of JP 60-166450 A**

Further, if the temperature is higher than the melting point (or the softening point) of the thermoplastic resin B, an adverse effect is caused on the operation of the apparatus, being preferable.

5       The method of the invention is for producing a reinforce laminate with a firm adhesion by mutually bonding the treated faces of the substrate and the reinforced sheet pretreated as described above and pressure bonding the bonded body at a temperature in a range from the melting  
10 point (or the softening point) of the thermoplastic resin B to the melting point (or the softening point) of the thermoplastic resin A.

      The laminate to be produced by thermal pressure-bonding of the reinforced sheet and the substrate may  
15 include a three-layer laminate comprising layers of the substrate on both faces of the reinforced sheet used as the center layer; a three-layer laminate comprising layers of the reinforced sheet on both faces of the substrate used as the center layer; and also multilayer laminate by  
20 reciprocally laminating the two layer and/or three layer laminates other than the two-layer laminate comprising simply the reinforced sheet and the substrate.

      Hereinafter, a production method of a heavy wrapping material or a reinforced paper sheet, as a laminate, for  
25 which the production method of the invention is especially



English Translation of JP 60-166450 A

effective will be described.

Fig. 1 shows a schematic explanatory drawing of the process of the method of the invention and the reference numeral 1 shows the reinforced sheet positioned so as to set the layer of the thermoplastic resin B on the opposite to the substrate; the reference numeral 2 is the substrate; the reference numeral 3 shows a corona discharge apparatus; the reference numeral 4 shows preheating rolls; and 5a to 5i show guide rolls, 6a, 6b, 7a, and 7b show pressure-bonding rolls, 8 shows a reinforced laminate as a product, and 9 shows a preheating apparatus. The reinforced sheet 1 is preheated to a prescribed temperature by the preheated rolls 4 heated by steam and then treated by the corona discharge treatment apparatus 3.

The reinforced sheet comprises layers of the thermoplastic resin A and the thermoplastic resin B and treated by the discharge treatment so as to adjust the surface tensile force of the face of the thermoplastic resin B in the side to be bonded with the substrate to be 42 dyn/cm or higher.

On the other hand, after preheated by a preheating apparatus (not illustrated), the substrate 2 is also treated by the corona discharge treatment apparatus 3 so as to adjust the surface tensile force of the face to be bonded with the reinforced sheet to be 40 dyn/cm or higher and

**English Translation of JP 60-166450 A**

laminated on the above-mentioned reinforced sheet 1. Next, after, if necessary, the laminated body is preheated by the preheating apparatus 9, the substrate 2 and the reinforced sheet 1 are further heated and pressure-bonded at a  
5 prescribed temperature by the pressure-bonding rolls 6a, 6b, 7a, and 7b to produce a reinforced laminate 8 as a product.

At the time of the above-mentioned heating and pressure-bonding, in some cases, a pressure sensitive adhesion phenomenon occurs between the reinforced sheet 1  
10 and the pressure-bonding roll 7b to result in partial separation of the sheet and the substrate. To solve such a trouble, it is preferable that temperature of the roll 7b to be brought into contact with the reinforced sheet 1 is decreased as low as possible to carry out pressure-bonding.  
15 If necessary, the roll 7b may be cooled to prevent the adhesion phenomenon.

Further, it is also desirable to use a roll, as the roll, made of a material such as a rubber or a synthetic resin having elasticity in the surface so as to push the  
20 reinforced sheet and the substrate with a contact surface area as wide as possible. In the case, the surface materials of the reinforced sheet to be bonded and the roll 7b have similar physical properties, there is a risk of occurrence of the above-mentioned pressure sensitive  
25 adhesion phenomenon between the reinforced sheet and the

**English Translation of JP 60-166450 A**

roll 7b, and therefore it is preferable to use a rubber or synthetic resin with a coagulation energy density (CED) of 40 cal/cc or lower as the surface material of the roll 7b. Examples of such a substance are silicon rubber

5 poly(tetrafluoroethylene) resin.

The rolling pressure of the rolls at the time of pressure-bonding is not particularly limited as means for assisting the pressure-bonding of the substrate and the sheet. The positioning of the pressure-bonding rolls is not  
10 limited to that as shown in Fig. 1 and a pair or more of the rolls may be installed in the rear side of the rolls 6a and 7a based on the necessity.

In the case the thermal pressure-bonding can be carried out only by the pressure-bonding roll groups,  
15 preheating by the preheating apparatus 9 is not necessarily required.

As described above, while the invention has been described with reference to the embodiments, the description is illustrative of the invention and is not to be construed  
20 as limiting the invention and the pressurizing method may be not limited to the method by rolls and other apparatus such as press plates may optionally be used.

In a production method of a laminate by a conventional thermal pressure-bonding, a net-like body, a cloth body, or  
25 a nonwoven fabric formed using stretched tapes or yarns is

**English Translation of JP 60-166450 A**

considerably thermally shrunk at the softening temperature at the time of pressure-bonding and therefore, excellent pressure-bonding to the substrate is difficult and the stretching effect is almost all lost and the strength is  
5 considerably decreased. Further, in the case of using an adhesive, there still remain many problems of cost up owing to use of adhesives, complication and enlargement of apparatus, and pollution of working environments.

It has been conventionally known that a nonwoven  
10 fabric produced from stretched multilayer film is bonded to Kraft paper to make it a laminate, however sufficient adhesion strength can not be obtained for this kind of laminate, which may cause peeling therefrom.

As described, in the production method of a heavy  
15 wrapping material or a reinforced paper sheet, the effects of the invention are remarkable. The invention has the following advantageous points as compared with an extrusion lamination method or a dry lamination method using an adhesive, which are conventional and commonly employed  
20 processing methods:

- (A) the costs of the apparatus and the materials can be lowered since no adhesive is needed;
- (B) the ventilation property of paper is not lost;
- (C) no penetration of an adhesive out of meshes occurs and  
25 therefore no blocking takes place at the time of rolling a

English Translation of JP 60-166450 A

product;

(D) no sanitary problem is caused since no adhesive is used in the case of producing a food wrapping material;

(E) no environmental pollution problem owing to solvent  
5 vapor in the step of adhesive application is caused; and

(F) although no adhesive (aid) is used, since high temperature treatment is not needed unlike the extrusion lamination, the stretching effect is not deteriorated even if a stretched tape is used.

10           The invention has many advantages as described and these advantages can greatly contribute in industrial performance.

          The reinforced laminate produced by the production method of the invention can be utilized in many fields, in  
15 the case a nonwoven fabric of a high density polyethylene/a low density polyethylene (trade name: Nisseki Warifu, manufactured by Nippon Petrochemicals Co., Ltd.) is used as a reinforced sheet, as Kraft paper/ Warifu (a mesh type nonwoven fabric of polyethylene) (a heavy wrapping material  
20 for fertilizers); an aluminum foil/Warifu (a food wrapping material); o-PET (oriented polyester sheet)/Warifu (an electric wire material); felt/hydrated polymer/felt/Warifu (a water-absorbing material for diapers) and also as a filter, a cement aging sheet, a civil engineering material.

25           Hereinafter, the invention will be described further

**English Translation of JP 60-166450 A**

with reference to Examples.

Examples 1 to 5

Reinforced laminates were produced by using the apparatus illustrated in Fig. 1.

5           When, as the reinforced sheets, nonwoven fabrics  
[trade name: Nisseki Warifu HS, manufactured by Nippon  
Petrochemicals Co., Ltd.; three-layer structure product of a  
layer (LDPE)/a stretched body (HDPE)/a layer (LDPE); a  
thickness of 70  $\mu\text{m}$ , density (Metsuke) 35  $\text{g}/\text{m}^2$ ] and Kraft  
10 paper [density (Metsuke) 75  $\text{g}/\text{m}^2$ , manufactured by Oji Paper  
Co., Ltd.] were laminated, the reinforced sheets were  
subjected to the corona discharge treatment at variously  
changed preheating temperatures and then they were thermally  
pressure-bonded and the peeling strength levels of the  
15 obtained laminates were compared. The results are shown in  
Table 1.

The lamination conditions and the testing method were  
as follows.

Conditions of the corona discharge treatment  
20 applied voltage: 190 V,  
anode current: 0.5 A,  
line speed: 50 m/min,  
pressure-bonding temperature: 120°C,  
pressurizing force: 4  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ,  
25 Peeling strength:

## English Translation of JP 60-166450 A

Using Tenshiron, samples with 25 mm width were subjected to a peeling test at a pulling speed of 50 mm/min at 180° and the results were the average values of 10 samples.

### 5 Surface tensile force:

The measured values in a wet state with a standardized formamide-ethyl cellosolve mixed solution according to ASTM-D 2578.

From the test results shown in Table 1, it can be understood that if the preheating temperature was adjusted to be 50°C or higher for the reinforced sheets, the surface tensile force immediately before the thermal pressure-bonding was high and laminates scarcely peeled could be obtained.

15 Table 1

Items Example	Preheating Temperature of Reinforced Sheet (°C)	Surface Tensile Force Immediately before the Thermal Pressure-Bonding (dyn/cm)	Peeling Strength at 180° (g/25 mm width)
Example 1	20	41	270
Example 2	35	42	300
Example 3	50	44	No Peeling (Kraft Paper Torn)
Example 4	70	49	No Peeling (Kraft Paper Torn)
Example 5	100	50	No Peeling (Kraft Paper Torn)

### 4. Brief descriptions of drawings

Fig. 1 shows a schematic explanatory drawing of the

**English Translation of JP 60-166450 A**

process of the method of the invention.

- 1 ... Reinforced Sheet
- 2 ... Substrate
- 5 3 ... Corona Discharge Treatment Apparatus
- 4 ... Preheating Roll
- 5a to 5i ... Guide Rolls
- 6a, 6b, 7a, and 7b ... Pressure-Bonding Rolls
- 8 ... Reinforced Laminate
- 10 9 ... Preheating Apparatus